

DARSTELLUNG VON ARYLHALOGENBORANEN

WOLFGANG HAUBOLD*, JÖRG HERDTLE, WALTER GOLLINGER
und WOLFGANG EINHOLZ

Institut für Chemie der Universität Hohenheim, Garbenstr. 30, D-7000 Stuttgart 70 (B.R.D.)

(Eingegangen den 23. Mai 1986)

Summary

In a ligand-exchange reaction between aryltrimethylsilanes, (ArSiMe_3) and halogenboranes, (BX_3 or ArBX_2), arylhalogenboranes (ArBX_2 , $\text{ArAr}'\text{BX}$ or Ar_2BX) and halogentrimethylsilane are formed. This transfer of substituted aromatic groups from a silicon to a boron atom is an efficient synthetic pathway for the preparation of the corresponding arylhalogenboranes and diarylhalogenboranes with different aryl groups. Physical properties and spectroscopical data of the new arylhalogenboranes are given.

Zusammenfassung

Bei einem Ligandenaustausch zwischen Aryltrimethylsilanen, (ArSiMe_3) und Halogenboranen, (BX_3 oder ArBX_2), entstehen Arylhalogenborane (ArBX_2 , $\text{ArAr}'\text{BX}$ oder Ar_2BX) und Halogentrimethylsilan. Diese Übertragung substituierter aromatischer Gruppen von einem Silicium auf ein Boratom eignet sich sehr gut zur Herstellung der entsprechenden Arylhalogenborane und von Diarylhalogenboranen mit unterschiedlichen Arylgruppen. Die physikalischen Eigenschaften und spektroskopischen Daten der neuen Arylhalogenborane werden angegeben.

Einleitung

Halogenphenylborane lassen sich aus Trihalogenboranen und Phenylmetallverbindungen, wie z.B. Zinntetraphenyl oder den entsprechenden Quecksilber-, Lithium- bzw. Grignardreagenzien herstellen. Ein Ligandenaustausch zwischen Ph_3B und BX_3 ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Halogen}$) oder Phenylboroxiden und Halogenboranen führt ebenfalls zu diesen Verbindungen. Übersichten über bekannte Methoden [1,2] zeigen, dass die Gewinnung und Handhabung der Edukte oder die Reinigung der Produkte Probleme aufwerfen und dass die Synthesen selten auf substituierte Aromaten übertragen werden können.

TABELLE 1
ANGABEN ZUR SYNTHESE UND ZU EIGENSCHAFTEN DER ARYLHALOGENBORANE ^a

| Verbindung | Reaktionsbedingungen | Ausbeute (% d. Th.) | Fp. (°C) | K.p./Druck (°C/Torr) | Prozentgehalt Br (Gef. (ber.)) ^b |
|---|---|------------------------|-------------|-------------------------|---|
| PhBCl ₂ (I) | 60°C/12 h, Ampulle | 98 | - | 175/760 | |
| PhBBr ₂ (II) | Kühlg.-Rt. 60°C/1 h | 98 | 28 | 87/13 | |
| 4-MeC ₆ H ₄ -BBr ₂ (III) | Kühlg.-Rt. 60°C/1 h | 94 | 41-42 | 80-81/0,3 | 58,1 (61,05) |
| 3-MeC ₆ H ₄ -BBr ₂ (IV) | Kühlg.-Rt. 60°C/1 h | (70) | - | | |
| MesBBr ₂ (V) | Kühlg.-Rt. 60°C/2 h | 84 | - | 61-62/0,01 | 55,9 (55,14) |
| 4-ClC ₆ H ₄ -BBr ₂ (VI) | Rt./1 h | 95 | 17-18 | 70-71/0,3 | 54,0 (56,64) |
| 3-ClC ₆ H ₄ -BBr ₂ (VII) | 80°C/3 h | 93 | 1-3 | 77/0,3 | 55,8 (56,64) |
| 1,4-(Br ₂ B) ₂ C ₆ H ₄ (VIII) | 80°C/20 h | 80 | 115-116 | 138-140/0,4 | 74,8 (76,59) |
| 1,3-(Br ₂ B) ₂ C ₆ H ₄ (IX) | 80°C/2 h | 87 | 94 | 103-104/0,3 | 76,2 (76,59) |
| Ph ₂ BBr (X) | 180°C/24 h, Ampulle oder: 130-200°C Bad- temp./16 h | 90 | | 90-91/0,01 | |
| Mes(3-ClC ₆ H ₄)BBr (XI) | aus 3-ClC ₆ H ₄ -SiMe ₃ und V, 240°C/70 h | 67 | | | |
| | | 70 | - | 124-126/0,01 | 24,3 (24,86) |

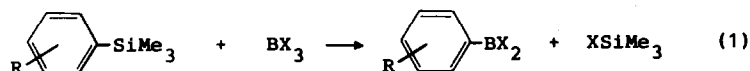
^a 2,4,6-Me₃C₆H₂ = Mesityl (Mes). Rt. = Raumtemperatur. ^b Tabelliert wurden nur Bromgehalte von erstmals synthetisierten Boranen.

Ausgangspunkt dieser Untersuchung war die Beobachtung, dass Tris(trimethylsilyl)amin, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$, [3] oder auch Tetramethylsilan [4] zur Methylierung von Trihalogenboranen eingesetzt werden können. Bei unterschiedlich substituierten Organosilanen stellte sich die Frage, ob und mit welcher Selektivität sich einzelne Reste auf Boratome übertragen lassen.

Es wird im folgenden über Ligandenaustauschreaktionen zwischen Arylsilanen, ArSiMe_3 , und Halogenboranen, BX_3 bzw. ArBX_2 berichtet, die sich zur Herstellung von Arylhalogenboranen eignen.

Ergebnisse

Nach der durch Gl. (1) beschriebenen Umsetzung lassen sich unter Chlor- bzw. Bromtrimethylsilanabspaltung die in Tabelle 1 aufgeführten Arylhalogenborane I bis XI auf sehr einfache Weise herstellen.



Me = CH_3 , X = Cl oder Br

Die Edukte werden ohne Lösungsmittel zur Reaktion gebracht. Sie müssen in einigen Fällen (z.B. bei Ar = Phenyl, TolyI oder Mesityl) unter Kühlung und Rühren vereinigt werden, während bei anderen Arylresten zur Ligandenübertragung erwärmt werden muss. Harte Reaktionsbedingungen schliesslich erfordert die Synthese von Diarylbromboranen. Ph_3B entsteht von BBr_3 ausgehend nur noch in ca. 35%iger Ausbeute. Aus BCl_3 lassen sich die Monoarylborene, aber keine Diarylborene gewinnen. Von einem Aryldibromboran ausgehend lassen sich auch Diarylbromborane $\text{ArAr}'\text{BBr}$ mit verschiedenen Arylliganden gewinnen. Die Substanzen entstehen in sehr reiner Form und in guten Ausbeuten; eine Ausnahme bildet das Boran IV. Die Verbindungen sind farblose bis schwach gelb gefärbte, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten oder Festkörper. Weitere Eigenschaften und spektroskopische Daten sind in den Tabellen 1 bis 3 aufgeführt.

Die als Ausgangsmaterialien eingesetzten Silane sind nach Literaturvorschriften synthetisiert und ihre $\delta(^1\text{H})$ - und $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte in Tabelle 2 mit aufgenommen worden.

Diskussion

Im Gegensatz zu Grundkörpern wie Tetraphenylzinn werden Arylmetallverbindungen mit substituierten aromatischen Resten nicht im technischen Massstab hergestellt. Wenn sie zur Darstellung von anderen Arylelementverbindungen eingesetzt werden sollen, müssen solche Ausgangsverbindungen erst synthetisiert werden. Welches Reagenz dabei das geeignetste ist, hängt von vielen Faktoren ab.

Betrachtet man Organoverbindungen der Elemente der IV. Hauptgruppe als mögliche Edukte, so ist zu bedenken, dass Bleiverbindungen nach Abgabe von mehreren Organorestern oxidierend wirken können und dass man kaum Reaktionsbedingungen findet, unter denen von Zinn- oder Bleiorganoylen eine genau definierte Zahl von Liganden übertragen wird. Es ist bei der Auswahl der Edukte

TABELLE 2

KERNRESONANZ-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER ARYLTRIMETHYLSILANE UND ARYLHALOGENBORANE

| Verbindung | $\delta(^{11}\text{B})$ (ppm) | $\delta(^1\text{H})$ (ppm) | $\delta(^{13}\text{C})$ (ppm) |
|---|----------------------------------|--|--|
| MesSiMe ₃ | - | 0.48 (s, Me ₃ Si, 9H) 2.34 (s, <i>p</i> -Me, 3H) 2.51 (s, <i>o</i> -Me, 6H) 6.88-6.93 (AA'-m, C ₆ H ₂ , 2H) | 3.3 (Me ₃ Si) 20.7 (<i>p</i> -Me) 24.5 (<i>o</i> -Me) 128.9 (C ³ , C ⁵) 132.7 (C ⁴) 138.1 (C ¹) 144.0 (C ² , C ⁶) |
| 4-MeC ₆ H ₄ SiMe ₃ | - | 0.25 (s, Me ₃ Si, 9H) 2.34 (s, <i>p</i> -Me, 3H) 7.17 (d, 2H, ³ J 8 Hz) 7.42 (d, 2H, ³ J 8 Hz) | |
| 4-ClC ₆ H ₄ SiMe ₃ | - | 0.25 (s, Me ₃ Si, 9H) 7.32 (d, 2H, ³ J 8.3 Hz) 7.44 (d, 2H, ³ J 8.3 Hz) | |
| 3-ClC ₆ H ₄ SiMe ₃ | - | 0.46 (s, Me ₃ Si, 9H) 7.51-7.91 (m, C ₆ H ₄ , 4H) | 128.8 (C ⁵) 129.2 (C ⁴) 131.2 (C ⁶) 133.1 (C ²) 134.2 (C ³) 143.0 (C ¹) |
| 1,4-(Me ₃ Si) ₂ C ₆ H ₄ | - | 0.27 (s, Me ₃ Si, 18H) 7.53 (s, 4H) | |
| 1,3-(Me ₃ Si) ₂ C ₆ H ₄ | - | 0.29 (s, Me ₃ Si, 18H) 7.31-7.77 (m, 4H) | -1.0 (Me ₃ Si) 127.2 (C ⁵) 133.9 (C ⁴ , C ⁶) 138.1 (C ²) 139.4 (C ¹ , C ³) |
| II | 56.2 | 7.33-7.73 (m, 3H) 8.18-8.33 (m, 2H) | 128.3 (C ³ , C ⁵) 135.4 (C ⁴) 137.8 (C ² , C ⁶) |
| III | 56.4 | 2.42 (s, <i>p</i> -Me, 3H) 7.25 (d, H ³ , H ⁵ , 2H, ³ J 7.8 Hz) 8.14 (d, H ² , H ⁶ , ³ J 7.8 Hz) | |
| IV | 56.7 | 0.0 (s, Verunreinigung) 2.45 (s, <i>m</i> -Me, 3H) 7.05-7.57 (m, 2H) 8.02-8.10 (m, 2H) | |
| V | 61.7 | 2.35 (s, Me, 9H) 6.84-6.89 (m, C ₆ H ₂ , 2H) | 21.0 (<i>p</i> -Me) 21.4 (<i>o</i> -Me) 127.6 (C ³ , C ⁵) 135.5 (C ⁴) 139.6 (C ² , C ⁶) |
| VI | 55.7 | 7.45 (d, H ³ , H ⁵ , 2H, ³ J 8.6 Hz) 8.17 (d, H ² , H ⁶ , 2H, ³ J 8.6 Hz) | |

TABELLE 2 (Fortsetzung)

| Verbindung | $\delta(^{11}\text{B})$ (ppm) | $\delta(^1\text{H})$ (ppm) | $\delta(^{13}\text{C})$ (ppm) |
|------------|----------------------------------|--|--|
| VII | 56.2 | 7.27–7.76 (m, 2H) 8.03–8.19 (m, 2H) | |
| VIII | 56.7 | 8.29(s) | |
| IX | 57.7 | 7.48–7.74 (m, 1H) 8.48–8.59 (m, 2H) 9.02–9.07 (m, 1H) | 128.3 (C ⁵) 143.5 (C ⁴ , C ⁶) 146.8 (C ²) |
| X | 64.8 | 7.40–7.69 (m, 3H) 7.95–8.11 (m, 2H) | 127.9 (C ³ , C ⁵) 133.0 (C ⁴) 137.5 (C ² , C ⁶) |
| XI | 71.0 | 2.17 (s, <i>o</i> -Me, 6H) 2.38 (s, <i>p</i> -Me, 3H) 6.90–6.91 (AA'-m, 2H) 7.51–7.61 (m) 7.83–7.88 (m) 7.94–8.04 (m) | 21.2 (<i>p</i> -Me) 22.0 (<i>o</i> -Me) 127.6 (C ³ , C ⁵ in C ₆ H ₂) 129.7 (C ⁵ in C ₆ H ₄) 134.5 (C ⁴ in C ₆ H ₄) 134.8 (C ⁴ in C ₆ H ₂) 135.8 (C ⁶ in C ₆ H ₄) 136.8 (C ² , C ⁶ in C ₆ H ₂) 137.1 (C ² in C ₆ H ₄) 138.8 (C ³ in C ₆ H ₄) |

weiter zu beachten, dass die Auftrennung der Produkte nicht durch zu ähnliche Eigenschaften (z.B. Siedepunkte) erschwert wird. Die hier vorgestellten Aryltrimethylsilane scheinen uns wegen der guten Zugänglichkeit, der hohen Flüchtigkeit der Halogentrimethylsilane und der ohne Lösungsmittel meist vollständig ablaufenden Ligandenaustauschreaktionen sehr geeignete Startmoleküle zu sein, die gegenüber anderen Organometallverbindungen auch toxikologisch unbedenklicher sind.

Da bei Einhaltung der Reaktionsbedingungen nur der Arylligand auf ein Boratom übertragen werden kann und aufgrund der π -Wechselwirkung zwischen Aromaten und Boratom im ArBBr₂ Molekül die Lewisacidität geringer ist als in BBr₃, ergibt sich bei dem Syntheseverfahren eine deutliche Abstufung in der Reaktivität und die Möglichkeit zur selektiven Gewinnung der verschiedenen Arylbromborane.

Mit Hilfe von ¹H-NMR-Messungen wurde der zeitliche Verlauf der Bildung von PhBBr₂ aus BBr₃ und PhSiMe₃ in CDCl₃ als Lösungsmittel verfolgt; es handelt sich um eine Reaktion 2. Ordnung.

Gegenüber der erst unter viel drastischeren Bedingungen ablaufenden Alkylierung von BX₃-Molekülen durch Tetramethylsilan ist die erhöhte Reaktivität der Arylsilane auf die Bildung eines stabilisierten Übergangskomplexes zurückzuführen, wie man ihn für die elektrophile Substitution an Aromaten diskutiert. Bei der Substitution werden die Borylreste ausschliesslich in die *ipso*-Stellung eingeführt. Die Lewissäure BX₃ greift bevorzugt an dem durch das Siliciumatom negativ polarisierten Ringkohlenstoffatom an. Dieser regiospezifische Austausch wird auch in anderen Fällen benutzt, um Substituenten selektiv am

TABELLE 3

MASSENSPEKTREN DER ERSTMALS SYNTHETISIERTEN BORANE (rel. Int. > 5%; Die Isotopenmuster der Serien stimmen mit den berechneten überein.)

| Verbindung | M^+ | ($M - Br$) ⁺ | ($M - 2Br$) ⁺ | BBr_2 | HBr | Br |
|------------|-------|---------------------------|------------------------------------|---------|------------------------------------|------|
| III | 100 | 93.9 | 10.8 | 5.9 | 16.3 | 5.0 |
| V | 63.3 | 100 | $C_7H_7^+$ | 4.2 | 63.7 | 24.2 |
| | | | 5.3 | | | |
| | | | ($M - Me$) ⁺ | | | |
| VI | 80.8 | 100 | 9.3 | 5.9 | 18.6 | 6.6 |
| | | | ($M - BrCl$) ⁺ | | | |
| | | | 4.6 | | | |
| VII | 55.0 | 100 | 18.7 | 8.0 | 20.0 | 12.0 |
| | | | ($M - BBBr$) ⁺ | | | |
| | | | 29.1 | | | |
| VIII | 61.8 | 100 | 14.8 | 21.4 | 57.3 | 19.3 |
| | | | ($M - Br, Cl$) ⁺ | | | |
| | | | 6.5 | | | |
| IX | 70.7 | 100 | 21.4 | 19.0 | 92.6 | 33.3 |
| | | | ($M - 2Br$) ²⁺ | | | |
| | | | 7.8 | | | |
| XI | 24.7 | 100 | — | — | 36.9 | 14.0 |
| | | | ($M - Br - Me - H$) ⁺ | | | |
| | | | 6.1 | | | |
| | | | | | ($M - Br - Cl - H$) ⁺ | 8.8 |
| | | | | | ($M - Br - Cl - H$) ⁺ | 5.5 |
| | | | | | $C_6H_4Cl^+$ | 18.0 |
| | | | | | $C_6H_4Cl^+$ | 18.6 |
| | | | | | $C_6H_4Cl^+$ | 66.1 |
| | | | | | ($M - BBBr_2$) ⁺ | 10.9 |

Messungen im hochauflösenden MS:

V: $^{12}C_9$ ^{11}B ^{79}Br ^{80}Br ; gef. 289.938; ber. 289.930

XI: $^{12}C_{15}$ $^{11}H_{15}$ ^{11}B ^{79}Br ^{35}Cl ; gef. 320.0137; ber. 320.0134

Phenylring einzuführen [5]. Die in Tabelle 1 in Kurzform zusammengestellten Reaktionsbedingungen lassen erkennen, dass die in den Benzolring eingeführten Substituenten die Reaktivität in unterschiedlichem Masse beeinflussen. Dass die Bildung des Borans VIII im Vergleich zu der von IX erschwert ist und Verbindung VI rascher entsteht als VII, lässt sich nach den einfachen Substitutionsregeln verstehen. Auf eine weitergehende Diskussion dieser Abstufung wird verzichtet, da keine genaueren Messungen zur Kinetik gemacht wurden.

Die physikalischen Eigenschaften und spektroskopischen Daten entsprechen den Erwartungen.

Experimenteller Teil

Versuche mit BBr_3 wurden mit Hilfe der Standardhochvakuumtechnik oder in laborüblichen Glasgeräten durchgeführt, die mit PTFE gedichteten Flanschverbindungen bzw. Hahnküken ausgestattet waren. Als Schutzgas wurde getrocknetes Argon verwendet. Setzte man sehr gut gereinigte Ausgangsverbindungen ein, erübrigte sich in vielen Fällen die Reinigung der Endprodukte, die Ausbeuten erhöhten sich auf 100%.

Zur Messung der Massenspektren stand ein Gerät der Fa. Varian MAT 311 A zur Verfügung, die Anregungsenergie betrug 70 eV. NMR-Spektren wurden in CDCl_3 als Lösungsmittel und teilweise internem Standard mit Geräten der Fa. Bruker – WP 60 für ^1H -, WP 80 für ^{11}B - und WM 250 für ^{13}C -Kerne – aufgenommen.

$\delta(^1\text{H})$ - und $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte sind auf TMS, $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte auf $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ bezogen; positive Vorzeichen bedeuten bei allen Kernen Verschiebungen zu niedrigeren Feldstärken relativ zum Standard.

BCl_3 , BBr_3 , PhSiMe_3 und Me_3SiCl sind im Handel erhältliche Verbindungen. Andere Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturangaben aus Me_3SiCl und den entsprechenden Grignardverbindungen R-MgX ($\text{R} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $3\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) hergestellt [6]. Die übrigen Silane liessen sich aus den chlorierten Aromaten und Me_3SiCl mittels elementarem Natrium gewinnen [6].

Im folgenden werden die Synthesen der Verbindungen V, VIII und X beispielhaft beschrieben; für die übrigen Borane sind die Reaktionsbedingungen in Tabelle 1 angegeben.

Darstellung von Dibrommesitylboran (V)

Zu 26.4 g (0.105 mol) BBr_3 werden unter Rühren und Kühlung im Eisbad 19.2 g (0.100 mol) MesSiMe_3 getropft. Das Gemisch wird danach 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschliessend für 2 h auf 60°C erhitzt. Nach Aussage des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums hat sich MesSiMe_3 vollständig unter Bildung von Me_3SiBr umgesetzt. Die fraktionierende Destillation liefert in fast quantitativer Ausbeute Me_3SiBr und 24.4 g MesBBr_2 .

Darstellung von 1,4-Bis(dibromboryl)benzol (VIII)

Unter Argonschutzgas werden zu 10.0 g (0.04 mol) BBr_3 portionsweise 4.44 g (0.02 mol) festes 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol hinzugefügt. Man erwärmt die Mischung 20 h mit einem 80°C Bad und zieht von Zeit zu Zeit flüchtiges Me_3SiBr ab. Geringe Anteile der Zwischenstufe 1-Dibromboryl-4-trimethylsilylbenzol werden im

Vorlauf bei der einfachen Vakuumdestillation entfernt. Eine vorsichtige Luftkühlung ist bei der Kondensation des anschliessend übergehenden Borans VIII erforderlich.

Darstellung von Bromdiphenylboran (X)

(a) In einer dickwandigen Glasampulle werden 24.7 g (0.1 mol) Dibromphenylboran und die äquivalente Menge Phenyltrimethylsilan nach dem Abschmelzen 24 h auf 180°C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Öffnen wird Me₃SiBr abdestilliert. Man kann das feste Rohprodukt direkt verwenden oder durch Destillation im Vakuum weiter reinigen.

(b) Während des Zutropfens von 60 g (0.4 mol) PhSiMe₃ zu 50 g (0.2 mol) BBr₃ wird mit Argon gespült und einem Wasserbad gekühlt. Danach lässt man die Mischung 16 h am Rückfluss sieden. Die Badtemperatur wird von anfänglich 125°C schliesslich auf über 200°C gesteigert und gleichzeitig Bromtrimethylsilan über eine 30 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert. Bei der anschliessenden fraktionierenden Destillation sind ca. 10% PhBBr₂ im Vorlauf enthalten.

Dank

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sach- und Personalmittel aus dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- 1 R. Köster, Methoden der Organischen Chemie, (Houben-Weyl-Müller), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1981, Bd. 13/3a, S. 378–488.
- 2 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Erg.-Werk zur 8. Aufl., Bd. 34, Borverbindungen Teil 9, Springer Verlag, Heidelberg, 1976.
- 3 W. Haubold und U. Kraatz, Z. Anorg. Allgem. Chem., 421 (1976) 105.
- 4 W. Haubold, A. Gemmler und U. Kraatz, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 140.
- 5 G. Felix, J. Dunogues, F. Pesciotti und R. Calas, Angew. Chem., 89 (1977) 502.
- 6 H.A. Clark, A.F. Gordon, C.W. Young und M.J. Hunter, J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951) 3798.